

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-134432
(43)Date of publication of application : 23.05.1995

(51)Int.Cl. G03G 5/08
G03G 5/08
G03G 5/10

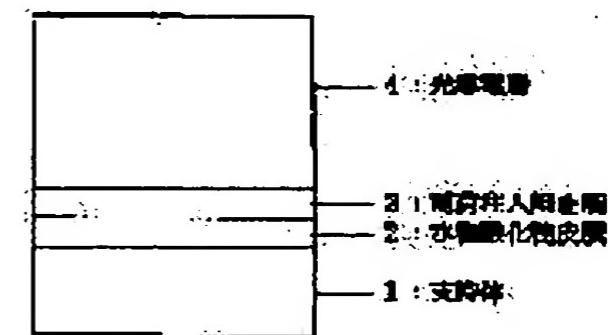
(21)Application number : 05-303226 (71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD
(22)Date of filing : 10.11.1993 (72)Inventor : FUKUDA YUZURU

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR FOR NEGATIVE ELECTRIFICATION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an electrophotographic photoreceptor having high sensitivity, high resolution and low residual potential, generating no interference fringe pattern and fit for a laser beam printer capable of outputting a print having high image quality as an electrophotographic photoreceptor having high reliability and a long service life with high productivity at a low cost.

CONSTITUTION: This electrophotographic photoreceptor has a layer 3 for blocking the injection of electric charges and a photoconductive layer 4 on the substrate 1. The layer 3 is based on amorphous silicon contg. nitrogen as a group V element and the layer 4 is based on amorphous silicon contg. at least one kind of element selected among hydrogen, halogen and groups III and V elements. A coating film 2 of aluminum oxide hydrate has been formed on the aluminum surface of the substrate 1 by at least one kind of treatment selected among heating in pure water, boiling in boiling pure water and treatment with superheated steam. The surface roughness Rmax of the coating film 2 is preferably in the range of 0.01~5 μ m.



*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] An electric charge pouring blocking layer which makes a subject a nitrogen-ized amorphous silicon which contained nitrogen as the Vth group element on a base material. the [hydrogen, halogen, and] -- a photoconductive layer which makes a subject an amorphous silicon of an element chosen from an III group element and the Vth group element which contained a kind at least.

Are the electro photography photo conductor for negative electrification provided with the above, and the surface of a base material consists of aluminum, And a hydrated oxide film of aluminum by any at least one processing of heat-treatment in pure water, boiling processing in boiling pure water, and the heated steam processing is formed in a support surface.

[Claim 2] The electro photography photo conductor for negative electrification according to claim 1 characterized by comprising the following.

a photoconductive layer -- the [hydrogen, halogen, and] -- a layer which makes a subject an amorphous silicon of an element chosen from an III group element, the Vth group element, carbon, nitrogen, and oxygen which contained a kind at least.

the [hydrogen, halogen, and] -- a layer which makes a subject amorphous silicon germanium of an element chosen from an III group element and the Vth group element which contained a kind at least.

[Claim 3] The electro photography photo conductor for negative electrification according to claim 1 or 2 which provided an antireflection layer in the surface side from a photoconductive layer.

[Claim 4] an uppermost layer -- the [hydrogen, halogen, and] -- a layer which makes a subject an amorphous silicon of an element chosen from an III group element, carbon, nitrogen, and oxygen which contained a kind at least. the [or / hydrogen, halogen, and] -- the electro photography photo conductor for negative electrification according to any one of claims 1 to 3 which provided a surface layer which consists of a layer which makes a subject amorphous carbon of an element chosen from an III group element which contained a kind at least.

[Claim 5] The electro photography photo conductor for negative electrification according to any one of claims 1 to 4 which has the surface roughness of a base material with which a hydrated oxide film of aluminum was formed in the range of 0.01–5 micrometers by Rmax.

[Claim 6] A manufacturing method of the electro photography photo conductor for negative electrification according to any one of claims 1 to 5 characterized by carrying out surface roughening of the aluminum surface of a base material by any at least one processing of heat-treatment in pure water, boiling processing in boiling pure water, and the heated steam processing.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application]This invention relates to an electro photography photo conductor for negative electrification especially an electro photography photo conductor for negative electrification suitable for a semiconductor laser beam printer, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, the laser beam printer which adopted the electrophotography system has spread quickly as terminals for an output, such as a personal computer and a word processor. The organic photoreceptor in which the photo conductor with which a laser beam printer is equipped has infrared sensitivity is used. However, there was a problem that it was insufficient of endurance and print durability although the organic photoreceptor is excellent in infrared sensitivity and an electrifying characteristic. On the other hand, an amorphous silicon photo conductor is developed as a long lasting photo conductor, and although put in practical use, An amorphous silicon photo conductor has small optical absorption in the long wavelength field in the semiconductor laser generally used, as a result, the sensitivity of an amorphous silicon photo conductor falls more rapidly [in a long wavelength field] than 750 nm, and the light of a semiconductor laser is not altogether absorbed by the photoconductive layer. As a result, the shade pattern of the shape of grain on the picture by interference with surface reflected light appears, and image quality is spoiled. Although providing an antireflection layer which is indicated by JP,54-86341,A as this measure was proposed, it was difficult to eliminate a shade pattern thoroughly. Giving periodic unevenness to a support surface, or giving (JP,60-168156,A) and random and minute unevenness (JP,62-69272,A, JP,63-20912,A), decreasing the regular reflection light of the laser beam on a base material, and decreasing interference is proposed. Furthermore, the method (JP,59-36256,A) of performing anodizing on aluminum support is proposed as an option. According to these methods, there was a problem that sandblasting equipment, anodizing equipment, etc. new equipment of down stream processing accompanying it, etc., and a process were needed, and cost increased, and productivity fell for unevenness-izing of a support surface.

[0003]In the electro photography photo conductor composition for negative electrification, the electric charge pouring blocking layer needs to be a layer which makes a subject the amorphous silicon which contained the Vth group element as an element which governs conductivity. However, by the electric charge pouring blocking layer containing nitrogen, it was found out also in the Vth group element that the thing of other Vth group element shows a different action. Namely, in the photo conductor using the electric charge pouring blocking layer containing nitrogen, In the method of giving periodic or random unevenness to the above-mentioned support surface, or the method of performing anodizing. The adhesive property of a base material, the anodizing surface, and an electric charge pouring blocking layer was bad, and tended to induce the film deposition instability of an electric charge pouring blocking layer, and exfoliation, and there was a fault that functional expression where the electric charge pouring blocking layer was stabilized could not be performed. It was easy to produce local exfoliation and

punctiform exfoliation, and the problem of generating a defect called the sunspot and flake on a local fall and picture of electrification potential was produced. It was, also when it was used over the long period of time, and exfoliation of a photosensitive layer occurred. These are considered to be the problems only about the electric charge pouring blocking layer containing nitrogen.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, the purpose of this invention cancels the fault in the above conventional amorphous silicon electro photography photo conductors, and there is in providing the method of manufacturing the reliable long lasting electro photography photo conductor for negative electrification, and this electro photography photo conductor by high productivity and low cost by high sensitivity. Other purposes of this invention are high-resolution, do not have generating of an interference figure, and there are in providing an electro photography photo conductor for negative electrification suitable for the laser beam printer which can output a high-definition print, and a manufacturing method for the same.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention person processes ARUNIUMU by any at least one of heat-treatment in pure water, boiling processing in boiling pure water, and the heated steam processings, as a result of repeating research wholeheartedly that an above-mentioned problem should be canceled. By forming a hydrated oxide film of ARUNIUMU in a support surface, and making an electric charge pouring blocking layer which consists of amorphous silicones contain nitrogen, It finds out that an electro photography photo conductor for negative electrification with rest potential it is high-resolution at high definition, and low and good endurance suitable for a laser beam printer without generating of an interference figure is obtained, and came to complete this invention. Namely, an electro photography photo conductor for negative electrification of this invention, An electric charge pouring blocking layer which makes a subject a nitrogen-ized amorphous silicon which contained nitrogen as the Vth group element on a base material, the [hydrogen, halogen, and] -- it having a photoconductive layer which makes a subject an amorphous silicon of an element chosen from an III group element and the Vth group element which contained a kind at least, and, The surface of a base material consists of aluminum, and a hydrated oxide film of aluminum by any at least one processing of heat-treatment in pure water, boiling processing in boiling pure water, and the heated steam processing is formed in a support surface. A manufacturing method of an electro photography photo conductor for negative electrification of this invention carries out surface roughening of the aluminum surface of a base material by the above-mentioned processing. As for surface roughness of a hydrated oxide film of aluminum, it is preferred that it is in the range of 0.01–5 micrometers by Rmax.

[0006] As for an electro photography photo conductor for negative electrification of this invention, it is desirable to provide an antireflection layer in the surface side from a photoconductive layer, and also to provide a surface layer in an uppermost layer. An antireflection layer and the surface layer can provide any both one [of them] layers simultaneously. As for each class of an electro photography photo conductor for negative electrification, being formed from the following layers is preferred. That is, an electric charge pouring blocking layer consists of a layer which makes a subject an amorphous silicon which contained nitrogen as the Vth group element that governs conductivity, as described above. a photoconductive layer -- the [hydrogen, halogen, and] -- with a layer which makes a subject an amorphous silicon of an element chosen from an III group element, the Vth group element, carbon, nitrogen, and oxygen which contained a kind at least. the [hydrogen, halogen, and] -- it consists of a layer which makes a subject amorphous silicon germanium of an element chosen from an III group element and the Vth group element which contained a kind at least. a surface layer -- the [hydrogen, halogen, and] -- a layer which makes a subject an amorphous silicon of an element chosen from an III group element, carbon, nitrogen, and oxygen which contained a kind at least. the [or / hydrogen, halogen, and] -- it could consist of a layer which makes a subject amorphous carbon of an element chosen from an III group element which contained a kind at least, and either of these layers or both two or more layers layers may be laminated.

[0007] Hereafter, this invention is explained in detail. Drawing 1 – drawing 3 show an example of

an electro photography photo conductor for negative electrification of this invention, and to drawing 1. The hydrated oxide film 2 of aluminum is formed on the base material 1 surface, and a photo conductor which laminated the photoconductive layer 4 which makes a-Si with a subject the electric charge pouring blocking layer 3 which carries out an amorphous silicon (it is hereafter written as a-Si) with a subject on it is shown. The surface layer 5 is further formed on the photoconductive layer 4 at drawing 2, and the surface layer 5 can be transposed to an antireflection layer. In drawing 3, although a photo conductor which formed the surface layer 5 of two-layer structure (5a, 5b) which consists of either of the layers (it is hereafter written as an a-C layer) or both layers which make a subject a layer which makes a-Si a subject, and amorphous carbon is shown, the surface layer 5a can also be transposed to an antireflection layer.

[0008]what consists of aluminum and its alloy (these are only hereafter represented with aluminum) as a base material in this invention -- conductive substrates and insulating support bodies other than aluminum can be used further. As conductive materials other than aluminum, they are mentioned by metal, such as stainless steel, nickel, and chromium, and alloy of those, and as an insulating material, Polymers, such as polyester, polyethylene, polycarbonate, polystyrene, polyamide, and polyimide, glass, ceramics, etc. are mentioned. To use base materials other than aluminum, it is required to form in a field in contact with other layers an aluminum film which has not less than at least 2-micrometer thickness, and to be. This aluminum film can be formed by vacuum deposition, sputtering process, the ion plating method, etc. As an aluminum material for obtaining an aluminum hydrated oxide film of the good characteristic, Besides material of a pure aluminum system, an aluminum-Mg system, an aluminum-Mg-Si system, an aluminum-Mg-Mn system, It can be used choosing suitably from aluminum alloy materials, such as an aluminum-Mn system, an aluminum-Cu-Mg system, an aluminum-Cu-nickel system, an aluminum-Cu system, an aluminum-Si system, an aluminum-Cu-Zn system, an aluminum-Cu-Si system, an aluminum-Cu-Mg-Zn system, and an aluminum-Mg-Zn system.

[0009]The hydrated oxide film of aluminum formed in an aluminum surface of a base material can play a role of an adhesion reinforcing layer with an electric charge pouring blocking layer formed a light-reflection-prevention layer and on it, and can form it as follows. First, mirror plane cutting finishing of the surface is carried out, and aluminum support processed into predetermined shape is continuously cleaned ultrasonically and cleaned ultrasonically in pure water in pure water containing an organic solvent or a detergent. When especially aluminum support is cylindrical shape, cylindrical inner and outside surface are defecated. A good hydrated oxide film which fills the desired characteristic as this washing processing is insufficient cannot be formed. Then, a hydrated oxide film of aluminum is formed in a support surface by any at least one processing of heat-treatment in pure water, boiling processing in boiling pure water, and the heated steam processing. In containers, such as a product made from stainless steel, or a product made from hard glass, these processings put pure water until they become a predetermined oil level, they heat pure water by a heating method of an electric heater, an immersion heater, a gas burner, etc., or are made to steam-ize further. Subsequently, aluminum support is immersed into this heated pure water, and is heated boiled, or it exposes into heated steam, and a hydrated oxide film of aluminum is made to form in a support surface by it. Thus, unlike anodizing known conventionally, large low cost-ization of an electro photography photo conductor is attained by forming a hydrated oxide film of aluminum by simple methods, such as boiling processing and heated steam processing.

[0010]When it is immersed into heated pure water and forms a hydrated oxide film, among 30-100 **, that it is 100 ** (boiling water) may set it as a proper temperature from an ease of solution temperature control on the characteristic of a coat, although treatment temperature is desirable. Such processing time may be 20 seconds - 60 minutes preferably, and like [in heated steam processing], a short time may usually be sufficient as it for 0.1 second - 180 minutes, so that treatment temperature is high. Although it is possible to use aqua destillata or ion exchange water as pure water used in these processings, it is indispensable that a part especially for chlorine, etc. are fully removed because of corrosion and pinhole occurrence prevention of a hydrated oxide film. In Rmax, as for surface roughness of a hydrated oxide film of aluminum

formed on a base material, it is preferred that it is in the range of 0.01–5 micrometers, and it is 0.03–3 micrometers more suitably. When surface roughness becomes smooth from 0.01 micrometer, it is in a tendency an interference figure becomes easy to generate, and when it becomes coarser than 5 micrometers, there is a possibility of producing generating of an image defect and a fall of resolution.

[0011]this invention made possible stable film deposition of the first electric charge pouring blocking layer to make following nitrogen-ized a-Si a subject by forming a hydrated oxide film of aluminum on a base material -- it comes out. The following thing can be considered as the reason. For example, a coefficient of linear expansion of aluminum as a base material is 2.0×10^{-5} /deg about, a coefficient of linear expansion of another side nitrogen-ized a-Si is 2.5×10^{-6} /deg about, and a difference in a coefficient of linear expansion of a figure single [about] is among both. For this reason, in a cooling process after electro photography photo conductor total-layers production, a big difference arises in both shrinkage amount, generating of excessive internal stress is caused, local exfoliation and partial avulsion of an electric charge pouring blocking layer are produced, and stable film deposition of an electric charge pouring blocking layer is not made on a base material. On the other hand, if a hydrated oxide film of aluminum is formed on aluminum support like this invention, Since aluminum (aluminum) of a base material carries out the chemical change of the hydrated oxide film in part and it becomes a kind of a hydrated oxide film (Al_{2}O_3), i.e., alumina, exfoliation by these both interface cannot take place fundamentally. A coefficient of linear expansion of alumina serves as about $6 - 7 \times 10^{-6}$ /deg, and becomes close to a coefficient of linear expansion of an electric charge pouring blocking layer which makes a subject nitrogen-ized a-Si formed in the next. Therefore, generating of heat stress at the time of cooling can decrease and control. It is thought that stable film deposition of an electric charge pouring blocking layer which will not make nitrogen-ized a-Si a subject without forming a hydrated oxide film of aluminum on a base material for the above reason becomes possible.

[0012]A hydrated oxide film of aluminum is formed on a base material, and an electro photography photo conductor for negative electrification of this invention has an electric charge pouring blocking layer and a photoconductive layer on it. It is desirable to provide an antireflection layer and/or a surface layer on a photoconductive layer by request. An electric charge pouring blocking layer for negative electrification is provided in order to prevent pouring of an electron hole from a substrate at the time of electrification. This electric charge pouring blocking layer is constituted considering nitrogen-ized a-Si which contained nitrogen as the Vth group element of the periodic table that governs conductivity as a subject. Since an electric charge pouring blocking layer which makes nitrogen-ized a-Si a subject is excellent in electric charge pouring inhibition nature, the attenuating light characteristic, and manufacturability, especially in this invention, it chooses nitrogen from the Vth group elements as an alloying element. By forming on a hydrated oxide film of aluminum as mentioned above, stable film deposition without local exfoliation or minute exfoliation of this electric charge pouring blocking layer becomes possible, and functional expression as an electric charge pouring blocking layer of it becomes possible over a long period of time. In the above-mentioned electric charge pouring blocking layer, when 0.01 to 0.7 or less nitrogen is included by an atomic ratio to a silicon atom, high electric charge pouring inhibition nature and low rest potential are compatible, and it comes to have the characteristic further outstanding as an electric charge pouring blocking layer. In the electric charge pouring inhibition nature of an electron hole at the time of negative electrification falling when the above-mentioned atomic ratio is lower than 0.01, and exceeding 0.7, rest potential of a photo conductor increases. thickness of an electric charge pouring blocking layer -- the range of 0.1–10 micrometers -- it is the range of 0.1–5 micrometers preferably.

[0013]a photoconductive layer provided on an electric charge pouring blocking layer -- the [hydrogen, halogen, and periodic table] -- it consists of a layer which makes a subject a-Si of an III group element and the Vth group element which contained a kind at least. this photoconductive layer is formed considering a-Si of hydrogen and halogen which contained a

kind at least as a subject -- this -- as an impurity element -- the [, such as boron,] -- it is preferred to make an III group element or the Vth group element, such as Lynn, contain, and to improve electric charge holdout. An effect is for especially halogen to reduce a dark decay. The range of 3–40 atom % is suitable for content of hydrogen and/or halogen. the -- content of an III group element or the Vth group element is determined by required spectral sensitivity, and the range of 0.01–1000 ppm is usually suitable for it. To a photoconductive layer, it is the purpose of improvement in electrostatic property, reduction of a dark decay, and Hitoshi Kougami of sensitivity, and also a thing of carbon, nitrogen, and oxygen made to contain a kind at least is possible. A kind that there are little germanium and tin may be made to contain. A photoconductive layer may comprise a bilayer of a charge generating layer and a charge transport layer. Thickness of a photoconductive layer has the preferred range of 1–100 micrometers.

[0014]a photoconductive layer -- the [hydrogen, halogen, and] -- with a layer which makes a subject a-Si of an III group element, the Vth group element, carbon, nitrogen, and oxygen which contained a kind at least. the [hydrogen, halogen, and] -- it may be a laminated structure which consists of a layer (henceforth a-SiGe layer) which makes a subject amorphous silicon germanium of an III group element and the Vth group element which contained a kind at least. A layer which makes a-Si a subject has high photosensitivity in a light region, and a-SiGe layer has high photosensitivity in a 750–800-nm long wavelength region especially. Therefore, it becomes possible by combining both to consider it as a photoconductive layer which has high photosensitivity over a long wavelength region from visible light to 800 nm. Although both laminated structure is usually the order of a-Si layer and a-SiGe layer, even if it laminates a-Si layer and a-SiGe layer in reverse order, it may be the shape of sandwiches into which a-SiGe layer was inserted by a-Si layer.

[0015]What has a-Si layer [be / the same as that of said a-Si layer of layer structure / it] concerning combination with a-SiGe layer is used. On the other hand, as for a-SiGe layer, it is preferred that germanium to silicon is in the range of 0.01–1 by an atomic ratio. This a-SiGe layer may be made to carry out 1–50 atom % grade content of the halogen for an improvement of a photoconductivity. in order to reduce a dark decay, rest potential, and optical fatigue -- the [, such as boron,] -- it is preferred to make an III group element or the Vth group element, such as Lynn, contain. In that case, although content of silicon and boron to germanium is determined by the amount of germanium to silicon, for example, the range of 0.01–1000 ppm -- the range of 0.1–100 ppm is preferably suitable -- content of Lynn -- the range of 0.01–100 ppm -- the range of 0.01–10 ppm is preferably suitable. Even if there are little carbon, nitrogen, and oxygen, a kind may be made to contain for the same purpose as the above-mentioned. The range of 0.1–50 micrometers is suitable for thickness of a-SiGe layer, and it is 0.5–20 micrometers preferably.

[0016]In this invention, it is more desirable than a photoconductive layer to provide an antireflection layer which turns a-Si on a surface side with a subject. An antireflection layer may have a duty of an electric charge pouring blocking layer, and may serve as a duty as a surface protection layer. The antireflection layer should just adjust thickness and a refractive index so that the minimal value of a reflection spectrum may be doubled with wavelength of a light source to be used. What is necessary is for what is necessary to be to just be referred to as lambda (2m+1) / 4n (lambda: here, wavelength of a light source, m:0, 1, 2 ...), and just to make a refractive index approximate to a square root ($n_1^{1/2}$) of refractive-index n_1 of a photoconductive layer, when thickness sets a refractive index to n. This refractive index can be changed from about 4 to 2 by content of carbon, nitrogen, and oxygen to silicon. The range of 0.01–5 micrometers is suitable for thickness of an antireflection layer, and it is 0.1–2 micrometers preferably. When thickness is thinner than 0.01 micrometer, the minimal value of a reflection spectrum cannot fully be obtained, but on the other hand, in being thicker than 5 micrometers, peak width of a reflection spectrum becomes narrow and manufacture of a photo conductor becomes difficult from points, such as thickness distribution.

[0017]In this invention, it is desirable to provide a surface layer in an uppermost layer of a photo

conductor. this surface layer -- the [hydrogen, halogen, and] -- or it consists of a layer which makes a subject a-Si of an III group element, carbon, nitrogen, and oxygen which contained a kind at least -- the [or / hydrogen, halogen, and] -- it comprises an a-C layer of an III group element which contained a kind at least. Addition of halogen, such as fluoride, has the operation which prevents an affix of koro TORONHE. the -- there is an operation which addition of an III group element raises electric charge maintenance ability, and reduces rest potential. In order to raise light transmittance and electric charge maintenance ability, carbon, nitrogen, and oxygen can be added. A surface layer may be a laminated structure which consists of two or more layers of a layer which makes a-Si a subject again, and/or an a-C layer. Drawing 3 shows the example and the surface layer 5 consists of two-layer structure of the first surface layer 5a and the second surface layer 5b. In the case of an a-C layer containing hydrogen and/or halogen, a surface layer, A lot of hydrogen or halogen contained in a layer, Since a chain $-CH_2-$ combination, $-C(halogen)_2-$ combination, or a branched state $-CH_3$ combination will be made to increase into a layer and hardness of a layer will be spoiled as a result, hydrogen in a layer and/or content of halogen need to be below 50 atom %. The range of 0.01–10 micrometers is suitable for thickness of a surface layer, and a range of it is 0.1–5 micrometers preferably. As for a surface layer, it is preferred that an angle of contact by waterdrop of pure water is not less than 60 degrees, and it is preferred that it is especially not less than 80 degrees. It is preferred that surface hardness is more than $500kg/mm^2$ in Vickers hardness, and it is more preferred that it is more than $1000kg/mm^2$.

[0018]Next, how to form said each class provided on a base material is explained. Although each each class formed on a base material can be formed by glow discharge part solution by plasma CVD method, sputtering process, the ion plating method, vacuum deposition method, or other means, especially its glow discharge part solution is preferred. In the case of an electric charge pouring blocking layer, a photoconductive layer, and an antireflection layer provided if needed, as material gas, in that case, The main material gas containing a silicon atom is used, and when it is a surface layer, the main material gas including the main material gas containing a silicon atom, hydrocarbon, or its halogenation object is used. What is necessary is to introduce a gaseous raw material in a decompression container, and just to make glow discharge occur by a glow discharge part solution, when forming a layer which makes a-Si a subject, or an a-C layer. As material gas, mixed gas of material gas which contains an alloying element the above-mentioned main material gas and if needed is used. Inactive gas, such as hydrogen gas or helium, argon, and neon, is further mixable as carrier gas to this mixed gas. Glow discharge decomposition may adopt any of a direct current and exchange discharge. Film formation conditions are frequency of 5 GHz or less (when forming an a-C layer, it is 5–20 MHz suitably 0.1–2.45 GHz), reactor internal pressure 10^{-5} – 10Torr (0.001–1333 Pa). When forming [a-C layer, it is 0.1–5Torr(13.3–667 Pa)]. It is 30–300 ** (when forming an a-C layer, it is 30–400 **) in the discharge electricity 10–3000W and base material temperature, and thickness of each class can be suitably set up by adjustment of a charging time value.

[0019]When forming a layer which makes a-Si or this a subject, Silang especially Silang (SiH_4), and/or a disilane (Si_2H_6) are used as main material gas containing silicon. as the main material gas which contains silicon in this invention, and the material gas mixed -- the [hydrogen, halogen, carbon, nitrogen (a kind of the Vth group element), oxygen, and] -- gas containing alloying elements, such as an III group element and the Vth group element, is used. As material gas containing hydrogen, although hydrogen gas is usually used, if hydrogen is contained in the main material gas and/or mixed gas, it is not necessary to add in particular by a case. As material gas containing halogen, SiF_4 , $SiCl_4$, $SiHF_3$, $SiHCl_3$, SiH_2F_2 , SiH_2Cl_2 , etc. can be used. As material gas for making carbon, nitrogen, and oxygen contain, Hydrocarbon like [in material gas containing carbon] methane, ethane, propane, and acetylene, In material gas which can use halogenated hydrocarbon like CF_4 and C_2F_6 and contains nitrogen. Gas of hydrogenation nitrogen compounds, such as N_2 simple substance gas, NH_3 , N_2H_4 , HN_3 , can be used, and O_2 , N_2O , CO,

CO_2 , etc. can be used in material gas which contains oxygen further. the -- as material gas containing an III group element, gas containing B, aluminum, Ga, In, etc. can be used, and diborane (B_2H_6) is mentioned typically. As material gas containing the Vth group element, gas containing P, As, Sb, etc. other than gas containing the above-mentioned nitrogen can be used. Typically, phosphine (PH_3) or ammonia (NH_3) is mentioned. In order to form said a-SiGe layer, germanium halide content gas, such as germane, such as 4 germanium hydrides (GeH_4), or germanium tetrafluoride (GeF_4), can be used.

[0020]The following is used as a main raw material which forms an a-C layer. As a raw material of carbon which serves as a subject, namely, methane, ethane, propane, Paraffin hydrocarbon shown by H_{2n} of general formula $\text{C}_n + 2$, such as butane and pentane, Olefin hydrocarbon shown by general formula C_nH_{2n} , such as ethylene, propylene, butylene, and a pentene, Straight chain shape or branched state aliphatic hydrocarbon of the hydrocarbon of acetylene series shown by general formula $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, such as acetylene, allylene, and a butyne, Cyclopropane, a cyclobutane, cyclopentane, cyclohexane, Aromatic hydrocarbon, such as alicyclic hydrocarbon, such as cycloheptane, cyclobutene, cyclopentene, and a cyclohexene, benzene, toluene, xylene, naphthalene, and anthracene, or these substitution products are mentioned. In making an a-C layer contain halogen, For example, halogenated hydrocarbon, such as a carbon tetrachloride, chloroform, carbon tetrafluoride, trifluoromethane, chlorotrifluoromethane, dichlorodifluoromethane, bromotrifluoromethane, perfluoro ethane, and perfluoro propane, can be used. even if these carbon raw materials are gases at ordinary temperature -- a solid state -- or it may be liquefied, and it is evaporated and used, a solid state or when liquefied. the [nitrogen mentioned above as the main material gas which includes hydrocarbon or its halogenation object if needed, and material gas mixed, oxygen, and] -- gas containing an III group element, the Vth group element, etc. is mentioned.

[0021]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these examples.

After cleaning ultrasonically the cylindrical high grade (4N) aluminum-Mg-alloy base material (only henceforth aluminum base material) which carried out mirror plane cutting finishing of the example 1 surface for 10 minutes at a room temperature using acetone, it cleaned ultrasonically for 10 minutes in pure water under the room temperature. Then, boiling processing was performed for 10 minutes in boiling pure water, and the hydrated oxide film of aluminum was formed in the support surface. Surface roughness R_{max} of the formed coat was 0.3 micrometer. Next, the electric charge pouring blocking layer of about 3.5 micrometers of thickness was formed using the capacitive coupled plasma CVD system on the cylindrical aluminum base material in which the hydrated oxide film was formed on the surface, by understanding the mixed gas of Silang, hydrogen, and ammonia by glow discharge. The film formation condition in that case was as follows.

100% silane gas flow: -- 120--cm³ / min100% hydrogen gas flow: -- 180--cm³ / min100% ammonia gas flow: -- 60--cm³ / min reactor internal pressure: -- 133.3 Pa (1.0Torr)
discharge electricity: -- 250W discharge frequency: -- 13.56--MHz base material temperature: -- 250 ** of the discharge frequency and base material temperature on a film formation condition of each class of still the following were fixed to the above-mentioned value.

[0022]The photoconductive layer of 25 micrometers of thickness was formed on the electric charge pouring blocking layer by fully exhausting after formation of an electric charge pouring blocking layer, and the inside of a reactor, introducing the mixed gas of Silang, hydrogen, and diborane, and understanding by glow discharge. The film formation condition in that case was as follows.

100% silane gas flow: -- 240--cm³ / min100% hydrogen gas flow: -- 180--cm³ / min10ppm hydrogen dilution diborane gas flow: -- 10--cm³ / min reactor internal pressure: -- 133.3 Pa

(1.0Torr)

Discharge electricity: The surface layer which consists of amorphous carbonization silicon of 0.7 micrometer of thickness was formed on the photoconductive layer by the following film formation condition after that [300W].

100% silane gas flow: -- 80-cm³ / min 100% methane flow: -- 110-cm³ / min 200ppm hydrogen dilution diborane gas flow: -- 160-cm³ / min reactor internal pressure: -- 133.3 Pa (1.0Torr)

Discharge electricity: 120W [0023]The semiconductor laser beam printer (XP-9, Fuji Xerox make) was equipped with the electro photography photo conductor for negative electrification manufactured as mentioned above, and image evaluation was performed. The braid made of polyurethane resin was used for the cleaning device at that time. The two component developer was used as a developer and magnetic brush development was performed. The acquired picture is clear and the interference figure was not seen. Fogging was not accepted and did not have an image defect of a sunspot, a flake, etc., either.

[0024]The a-Si photo conductor was manufactured like Example 1 except not having formed the hydrated oxide film of aluminum on the comparative example 1 base material. When the picture examination same about the manufactured electro photography photo conductor as Example 1 was done, the acquired picture is clear and fogging was not accepted. However, some interference figure and the punctiform image defect by exfoliation of an electric charge pouring blocking layer were seen.

[0025]The hydrated oxide film of aluminum was formed like example 2 Example 1. Next, the electric charge pouring blocking layer of about 1 micrometer of thickness was formed on the cylindrical aluminum base material using the capacitive coupled plasma CVD system by understanding the mixed gas of Silang, hydrogen, and ammonia by glow discharge. The film formation condition in that case was as follows.

100% silane gas flow: -- 100-cm³ / min 100% hydrogen gas flow: -- 150-cm³ / min 100% ammonia gas flow: -- 100-cm³ / min reactor internal pressure: -- 133.3 Pa (1.0Torr)

Discharge electricity: The photoconductive layer was formed like Example 1 after formation of a 230W electric charge pouring blocking layer except having introduced the mixed gas which mixed the concentration of diborane at a rate of 0.1 ppm to Silang. Then, the surface layer which consists of amorphous carbonization silicon of 0.6 micrometer of thickness was formed on the photoconductive layer by the following film formation condition.

100% silane gas flow: -- 70-cm³ / min 100% ethylene flow: -- 70-cm³ / min 200ppm hydrogen dilution diborane gas flow: -- 140-cm³ / min reactor internal pressure: -- 133.3 Pa (1.0Torr)

Discharge electricity: The same picture examination as Example 1 was done to the electro photography photo conductor for negative electrification which is more than 100W, and was made and manufactured. The acquired picture is clear and the interference figure was not seen. Fogging was not accepted and did not have an image defect of a sunspot, a flake, etc., either.

[0026]The a-Si photo conductor was manufactured like Example 2 except not having formed the hydrated oxide film of aluminum on the comparative example 2 base material. When the picture examination same about the manufactured electro photography photo conductor as Example 1 was done, the acquired picture is clear and fogging was not accepted. However, some interference figure and the punctiform image defect by exfoliation of an electric charge pouring blocking layer were seen.

[0027]After cleaning ultrasonically for 20 minutes at a room temperature using the pure water which contains a detergent using the same aluminum base material as example 3 Example 1, it cleaned ultrasonically for 10 minutes in pure water under the room temperature. Then, heated steam processing was performed for 25 minutes, and the hydrated oxide film of aluminum was formed. Surface roughness Rmax of the formed coat was 0.1 micrometer. Subsequently, the electric charge pouring blocking layer and the photoconductive layer (the first) were formed like Example 2. On the photoconductive layer of the above first, thickness formed the second photoconductive layer which the content of germanium becomes from amorphous silicon germanium of 20 atom % at 2 micrometers. The film formation condition in that case was as

follows.

100% silane gas flow: -- 180-cm³ / min 100% hydrogen gas flow: -- 180-cm³ / min 50% germane gas mass flow: -- 90-cm³ / min reactor internal pressure: -- 133.3 Pa (1.0Torr)

Discharge electricity: The surface layer was formed on the second photoconductive layer like Example 2 after that [220W]. The same picture examination as Example 1 was done to the electro photography photo conductor for negative electrification manufactured as mentioned above. The acquired picture is clear and the interference figure was not seen. Fogging was not accepted and did not have an image defect of a sunspot, a flake, etc., either.

[0028]The a-Si photo conductor was manufactured like Example 3 except not having formed the hydrated oxide film of aluminum on the comparative example 3 base material. When the picture examination same about the manufactured electro photography photo conductor as Example 1 was done, the acquired picture is clear and fogging was not accepted. However, some interference figure and the punctiform image defect by exfoliation of an electric charge pouring blocking layer were seen.

[0029]After cleaning ultrasonically for 20 minutes at a room temperature using the pure water which contains a detergent using the same aluminum base material as example 4 Example 1, it cleaned ultrasonically for 10 minutes in pure water under the room temperature. Then, heat-treatment was performed for 35 minutes in 80 ** pure water, and the hydrated oxide film of aluminum was formed. Surface roughness Rmax of the formed coat was 0.2 micrometer. Subsequently, the electric charge pouring blocking layer, the photoconductive layer, and the surface layer were formed like Example 2. The same picture examination as Example 1 was done to the electro photography photo conductor for negative electrification manufactured as mentioned above. The acquired picture is clear and the interference figure was not seen. Fogging was not accepted and did not have an image defect of a sunspot, a flake, etc., either.

[0030]The a-Si photo conductor was manufactured like Example 4 except not having formed the hydrated oxide film of aluminum on the comparative example 4 base material. When the picture examination same about the manufactured electro photography photo conductor as Example 1 was done, the acquired picture is clear and fogging was not accepted. However, some interference figure and the punctiform image defect by exfoliation of an electric charge pouring blocking layer were seen.

[0031]

[Effect of the Invention]The electric charge pouring blocking layer to which the electro photography photo conductor for negative electrification of this invention makes nitrogen-ized a-Si a subject on a base material, the [hydrogen, halogen, and] -- the photoconductive layer which makes a subject a-Si of an III group element and the Vth group element which contained a kind at least, [have and] And the hydrated oxide film of aluminum by any at least one processing of heat-treatment in pure water, boiling processing in boiling pure water, and the heated steam processing is formed in the aluminum surface of a base material. As a result, as a negative electrification photo conductor for laser beam printers, it is high-resolution at high sensitivity, and a high-definition print without generating of an interference figure can be outputted. By forming the hydrated oxide film of aluminum in the support surface especially, an adhesive property with an electric charge pouring blocking layer becomes good, functional expression where the electric charge pouring blocking layer was stabilized can be performed, and the electro photography photo conductor for negative electrification excellent in an electrical property and the image quality characteristic can be obtained. And since the electric charge pouring blocking layer is constituted considering nitrogen-ized a-Si which contained nitrogen as the Vth group element that governs ***** required for negative electrification photo conductor composition as a subject, it is compatible in high electric charge pouring inhibition nature and low rest potential. In order to form and carry out surface roughening of the hydrated oxide film of aluminum on a base material in this invention by processings un-electrochemical, easy, and easy, such as heat-treatment in pure water, boiling processing in boiling pure water, and heated steam processing. The large-scale equipment of sandblasting equipment, anodizing equipment, etc. and such an anodization process in the former become unnecessary.

Therefore, it becomes possible to manufacture the reliable long lasting electro photography photo conductor for negative electrification at high productivity and cheap cost.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a sectional view showing an example of the electro photography photo conductor for negative electrification of this invention.

[Drawing 2] It is a sectional view showing other examples of the electro photography photo conductor for negative electrification of this invention.

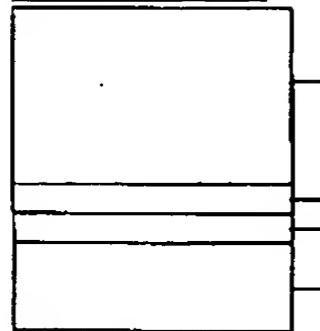
[Drawing 3] It is a sectional view showing another example of the electro photography photo conductor for negative electrification of this invention.

[Translation done.]

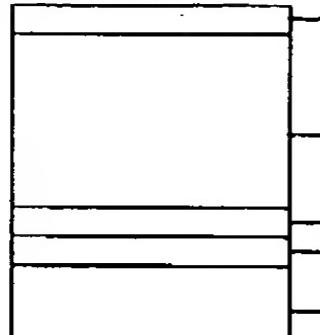
*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

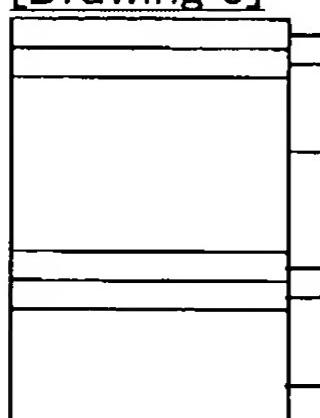
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS**[Drawing 1]**

4 : 光導電層
3 : 電荷注入阻止層
2 : 水和酸化物皮膜
1 : 支持体

[Drawing 2]

5 : 表面層または反射防止層
4 : 光導電層
3 : 電荷注入阻止層
2 : 水和酸化物皮膜
1 : 支持体

[Drawing 3]

5 b : 第二の表面層
5 a : 第一の表面層または反射防止層
4 : 光導電層
3 : 電荷注入阻止層
2 : 水和酸化物皮膜
1 : 支持体

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-134432

(43)公開日 平成7年(1995)5月23日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 3 G 5/08

識別記号 庁内整理番号

3 5 0

F I

技術表示箇所

3 6 0

5/10

B

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-303226

(22)出願日 平成5年(1993)11月10日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 福田 譲

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

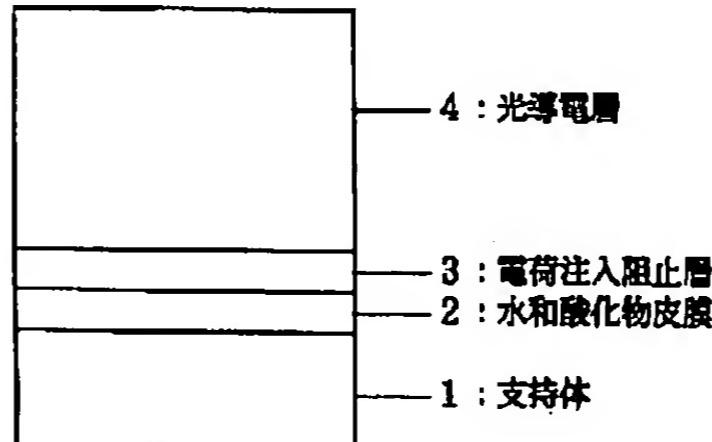
(74)代理人 弁理士 渡部 剛

(54)【発明の名称】 負帯電用電子写真感光体およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 高感度で解像度が高く、残留電位が低く、干渉模様の発生がなく、高画質のプリントを出力できるレーザビームプリンター用の負帯電電子写真感光体、および信頼性の高い長寿命の上記感光体を高い生産性と低成本で製造する方法を提供する。

【構成】 本発明の負帯電用電子写真感光体は、支持体1上に、第V族元素として窒素を含有したアモルファスシリコンを主体とする電荷注入阻止層3と、水素、ハロゲン、第III族元素および第V族元素の少なくとも一種を含有したアモルファスシリコンを主体とする光導電層4とを有する。支持体1のアルミニウム表面には、純水中での加熱処理、沸騰した純水中での煮沸処理および加熱水蒸気処理の少なくとも一つの処理により、アルミニウムの水和酸化物皮膜2が形成されている。また、アルミニウムの水和酸化物皮膜2の表面粗さはR_{max}で0.01～5 μmの範囲にあることが好ましい。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、第V族元素として窒素を含有した空素化アモルファスシリコンを主体とする電荷注入阻止層と、水素、ハロゲン、第III族元素および第V族元素から選ばれる元素の少なくとも一種を含有したアモルファスシリコンを主体とする光導電層とを有する負帯電用電子写真感光体において、支持体の表面がアルミニウムからなり、かつ純水中での加熱処理、沸騰した純水中での煮沸処理および加热水蒸気処理の少なくともいずれか一つの処理によるアルミニウムの水和酸化物皮膜が支持体表面に形成されていることを特徴とする負帯電用電子写真感光体。

【請求項2】 光導電層が、水素、ハロゲン、第III族元素、第V族元素、炭素、窒素および酸素から選ばれる元素の少なくとも一種を含有したアモルファスシリコンを主体とする層と、水素、ハロゲン、第III族元素および第V族元素から選ばれる元素の少なくとも一種を含有したアモルファスシリコンゲルマニウムを主体とする層とからなる請求項1記載の負帯電用電子写真感光体。

【請求項3】 光導電層より表面側に反射防止層を設けた請求項1または2に記載の負帯電用電子写真感光体。

【請求項4】 最上部層に、水素、ハロゲン、第III族元素、炭素、窒素および酸素から選ばれる元素の少なくとも一種を含有したアモルファスシリコンを主体とする層、または水素、ハロゲンおよび第III族元素から選ばれる元素の少なくとも一種を含有したアモルファス炭素を主体とする層からなる表面層を設けた請求項1～3のいずれかに記載の負帯電用電子写真感光体。

【請求項5】 アルミニウムの水和酸化物皮膜が形成された支持体の表面粗さが、 R_{max} で0.01～5μmの範囲にある請求項1～4のいずれかに記載の負帯電用電子写真感光体。

【請求項6】 純水中での加熱処理、沸騰した純水中での煮沸処理および加热水蒸気処理の少なくともいずれか一つの処理により、支持体のアルミニウム表面を粗面化することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の負帯電用電子写真感光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、負帯電用電子写真感光体、特に半導体レーザビームプリンターに適した負帯電用電子写真感光体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真方式を採用したレーザビームプリンターが、パソコンコンピュータ、ワードプロセッサ等の出力用端末として急速に普及してきた。レーザビームプリンターに装着される感光体は、赤外感度のある有機感光体が用いられている。しかしながら、有機感光体は、赤外感度、帶電特性に優れているが、耐久性、耐刷性が不足しているという問題があった。一方、

10

20

30

40

50

長寿命感光体としてアモルファスシリコン感光体が開発され、実用化されているが、アモルファスシリコン感光体は一般的に用いられている半導体レーザにおける長波長領域での光学吸収が小さく、結果として、アモルファスシリコン感光体の感度は750nmより長波長領域で急激に低下し、半導体レーザの光は光導電層に全て吸収されない。その結果、表面反射光との干渉による画像上の木目状の濃淡模様が現れ、画質を損なうものとなる。この対策として、特開昭54-86341に開示されているような反射防止層を設けることが提案されているが、濃淡模様を完全に消去することは困難であった。また、支持体表面に周期的な凹凸を付与したり（特開昭60-168156）、ランダムで微小な凹凸を付与して（特開昭62-69272、特開昭63-20912）、支持体上でのレーザ光の正反射光を減少させ、干渉を減少させることが提案されている。さらに別の方法として、アルミニウム支持体上に陽極酸化処理を施す方法（特開昭59-36256）が提案されている。これらの方法によると、支持体表面の凹凸化のために、サンドブラスト設備や陽極酸化処理設備等とそれに伴う処理工程等の新たな設備と工程が必要となり、コストが増加し、また生産性が低下するという問題があった。

【0003】 また、負帯電用電子写真感光体構成の場合、その電荷注入阻止層は伝導性を支配する元素として第V族元素を含有したアモルファスシリコンを主体とする層であることが必要である。しかし、第V族元素の中でも、窒素を含有してなる電荷注入阻止層では、他の第V族元素のものとは異なる挙動を示すことが見出された。すなわち、窒素を含有してなる電荷注入阻止層を用いた感光体においては、上記の支持体表面に周期的またはランダムな凹凸を付与する方法や陽極酸化処理を施す方法では、支持体や陽極酸化処理表面と電荷注入阻止層との接着性が悪く、電荷注入阻止層の着膜不安定や剥離を誘発しやすく、電荷注入阻止層の安定した機能発現ができないという欠点があった。さらに、局部剥離や点状剥離が生じやすく、帶電電位の局部低下や画像上の黒点や白点といった欠陥を発生するという問題を生じていた。さらに、長期にわたって使用していくと、感光層の剥離が発生する場合もあった。これらは、窒素を含有してなる電荷注入阻止層のみに関する問題と考えられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明の目的は、上述のような従来のアモルファスシリコン電子写真感光体における欠点を解消し、高感度で信頼性の高い長寿命の負帯電用電子写真感光体および該電子写真感光体を高い生産性かつ低コストで製造する方法を提供することにある。本発明の他の目的は、解像度が高く、干渉模様の発生がなく、高画質のプリントを出力できるレーザビームプリンターに適した負帯電用電子写真感光体およびその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上述の問題点を解消すべく鋭意研究を重ねた結果、アルミニウムを純水中での加熱処理、沸騰した純水中での煮沸処理および加热水蒸気処理の少なくともいずれか一つで処理して、支持体表面にアルミニウムの水和酸化物皮膜を形成すると共に、アモルファスシリコンからなる電荷注入阻止層に窒素を含有させることによって、高画質で解像度が高く、残留電位が低く、干渉模様の発生のないレーザビームプリンターに適した耐久性の良好な負帯電用電子写真感光体が得られることを見出して、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の負帯電用電子写真感光体は、支持体上に、第V族元素として窒素を含有した窒素化アモルファスシリコンを主体とする電荷注入阻止層と、水素、ハロゲン、第III族元素および第V族元素から選ばれる元素の少なくとも一種を含有したアモルファスシリコンを主体とする光導電層とを有するものであつて、支持体の表面がアルミニウムからなり、かつ純水中での加熱処理、沸騰した純水中での煮沸処理および加热水蒸気処理の少なくともいずれか一つの処理によるアルミニウムの水和酸化物皮膜が支持体表面に形成されていることを特徴とする。また、本発明の負帯電用電子写真感光体の製造方法は、上記処理により、支持体のアルミニウム表面を粗面化することを特徴とする。アルミニウムの水和酸化物皮膜の表面粗さはR_{max}で0.01~5μmの範囲にあることが好ましい。

【0006】本発明の負帯電用電子写真感光体は、光導電層より表面側に反射防止層を設けてもよく、更には最上部層に表面層を設けることが望ましい。反射防止層および表面層は、そのいずれか一層だけあるいは両層を同時に設けることができる。負帯電用電子写真感光体の各層は、下記のような層から形成されることが好ましい。すなわち、電荷注入阻止層は、上記したように、伝導性を支配する第V族元素として窒素を含有したアモルファスシリコンを主体とする層からなる。光導電層は、水素、ハロゲン、第III族元素、第V族元素、炭素、窒素および酸素から選ばれる元素の少なくとも一種を含有したアモルファスシリコンを主体とする層と、水素、ハロゲン、第III族元素および第V族元素から選ばれる元素の少なくとも一種を含有したアモルファスシリコンを主体とする層とからなる。表面層は、水素、ハロゲン、第III族元素、炭素、窒素および酸素から選ばれる元素の少なくとも一種を含有したアモルファスシリコンを主体とする層、または水素、ハロゲンおよび第III族元素から選ばれる元素の少なくとも一種を含有したアモルファス炭素を主体とする層からなり、これらの層のいずれかまたは両層を複数層積層していくてもよい。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。図1~図3は、本発明の負帯電用電子写真感光体の一例を示すものであって、図1には、支持体1表面上にアルミニウム

の水和酸化物皮膜2が形成され、その上にアモルファスシリコン(以下、a-Siと略記する)を主体とする電荷注入阻止層3とa-Siを主体とする光導電層4を積層した感光体が示されている。図2には、光導電層4上に更に表面層5が設けられており、表面層5は反射防止層に置き換えることができる。また、図3においては、a-Siを主体とする層およびアモルファス炭素を主体とする層(以下、a-C層と略記する)のいずれかまたは両層からなる2層構造(5a、5b)の表面層5を設けた感光体が示されているが、表面層5aを反射防止層に置き換えることもできる。

【0008】本発明において、支持体としては、アルミニウムおよびその合金(以下、これらを単にアルミニウムで代表する)よりなるもの、さらにアルミニウム以外の導電性支持体および絶縁性支持体を用いることができる。アルミニウム以外の導電性材料としては、ステンレス鋼、ニッケル、クロム等の金属およびその合金が挙げられ、絶縁性材料としては、ポリエチレン、ポリイミド等の高分子、ガラス、セラミックなどが挙げられる。アルミニウム以外の支持体を用いる場合には、他の層と接触する面に、少なくとも2μm以上の膜厚を有するアルミニウム膜が形成されていることが必要である。このアルミニウム膜は、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等によって形成することができる。良好な特性のアルミニウム水和酸化物皮膜を得るためにアルミニウム材料としては、純Al系の材料の他に、Al-Mg系、Al-Mg-Si系、Al-Mg-Mn系、Al-Mn系、Al-Cu-Mg系、Al-Cu-Ni系、Al-Cu系、Al-Si系、Al-Cu-Zn系、Al-Cu-Si系、Al-Cu-Mg-Zn系、Al-Mg-Zn系等のアルミニウム合金材料の中から適宜選択して使用することができる。

【0009】支持体のアルミニウム面に形成されるアルミニウムの水和酸化物皮膜は、光反射防止層およびその上に形成される電荷注入阻止層との接着強化層としての役割を果たすもので、次のようにして形成することができる。まず、表面を鏡面切削仕上げし、所定の形状に加工されたアルミニウム支持体を有機溶剤または洗剤を含む純水中で超音波洗浄し、続いて純水中で超音波洗浄する。特にアルミニウム支持体が円筒形状である場合には、円筒の内・外表面を清浄化する。この洗浄処理が不十分であると、所望の特性を満たす良質な水和酸化物皮膜を形成することができない。引き続き、純水中での加熱処理、沸騰した純水中での煮沸処理および加热水蒸気処理の少なくともいずれか一つの処理により、支持体表面にアルミニウムの水和酸化物皮膜を形成する。これらの処理は、ステンレス鋼製または硬質ガラス製等の容器中に純水を所定の液面になるまで入れ、電熱器、投げ込みヒーター、ガスバーナ等の加熱手段により、純水を加熱

し、あるいは更に水蒸気化させる。次いで、アルミニウム支持体をこの加熱した純水中に浸漬して加熱または煮沸するか、あるいは加热水蒸気中に晒し、それによって支持体表面にアルミニウムの水和酸化物皮膜を形成させる。このように、従来知られている陽極酸化処理とは異なり、煮沸処理や加热水蒸気処理といった簡便な方法でアルミニウムの水和酸化物皮膜を形成することにより、電子写真感光体の大幅な低コスト化が可能となる。

【0010】加熱した純水中に浸漬して水和酸化物皮膜を形成する場合、処理温度は、100℃(沸騰水)であることが、皮膜の特性上、また液温制御の容易さから望ましいが、30～100℃の間において適宜の温度に設定してもよい。また、これらの処理時間は、通常0.1秒～180分、好ましくは20秒～60分であり、加热水蒸気処理の場合のように、処理温度が高い程短時間でよい。これらの処理において用いる純水としては、蒸溜水またはイオン交換水等を用いることが可能であるが、特に塩素分等が十分に取り除かれていることが、水和酸化物皮膜の腐蝕やピンホール発生防止のために必要不可欠である。支持体上に形成されるアルミニウムの水和酸化物皮膜の表面粗さは、 R_{max} で0.01～5μmの範囲にあることが好ましく、より好適には0.03～3μmである。表面粗さが、0.01μmより平滑になると干渉模様が発生しやすくなる傾向にあり、また5μmより粗くなると画像欠陥の発生や解像度の低下を生じる恐れがある。

【0011】本発明は、支持体上にアルミニウムの水和酸化物皮膜を形成することにより、初めて次の窒素化a-S1を主体とする電荷注入阻止層の安定着膜を可能にしたものである。その理由としては次のことが考えられる。例えば、支持体としてのアルミニウムの線膨脹係数はおよそ $2.0 \times 10^{-6}/\text{deg}$ であり、他方窒素化a-S1の線膨脹係数はおよそ $2.5 \times 10^{-6}/\text{deg}$ であり、両者の間に約1桁の線膨脹係数の違いがある。このため、電子写真感光体全層作製後の冷却過程において両者の収縮量に大きな差が生じ、過度の内部応力の発生を招き、電荷注入阻止層の局部剥離や部分剥離を生じ、支持体上に電荷注入阻止層の安定着膜はできない。一方、本発明のごとく、アルミニウム支持体上にアルミニウムの水和酸化物皮膜を形成すると、水和酸化物皮膜は支持体のアルミニウム(A1)が一部化学変化して水和酸化物皮膜、すなわちアルミナ(Al_2O_3)の一種になるため、この両者の界面での剥離は基本的に起こり得なくなる。さらに、アルミナの線膨脹係数はおよそ $6 \sim 7 \times 10^{-6}/\text{deg}$ となり、次に形成する窒素化a-S1を主体とする電荷注入阻止層の線膨脹係数に近くなる。したがって、冷却時の熱応力の発生が減少、抑制できる。以上の理由により、支持体上にアルミニウムの水和酸化物皮膜を形成することにより、初めて窒素化a-S1を主体とする電荷注入阻止層の安定着膜が可能にな

ると考えられる。

【0012】本発明の負帯電用電子写真感光体は、支持体上にアルミニウムの水和酸化物皮膜が形成されていて、その上に電荷注入阻止層および光導電層を有する。所望により、光導電層上に反射防止層および/または表面層を設けることが望ましい。負帯電用の電荷注入阻止層は、帯電時に基板からの正孔の注入を阻止する目的で設けられる。この電荷注入阻止層は、伝導性を支配する周期律表第V族元素として窒素を含有した窒素化a-S1を主体として構成される。窒素化a-S1を主体とする電荷注入阻止層は、電荷注入阻止性、光減衰特性、製造性に優れているので、本発明においては、添加元素として第V族元素の中から特に窒素を選択したものである。この電荷注入阻止層は、上記のようにアルミニウムの水和酸化物皮膜上に形成することにより、局部剥離や微小剥離のない安定着膜が可能となり、長期にわたって電荷注入阻止層としての機能発現が可能となる。上記電荷注入阻止層において、ケイ素原子に対して原子比で0.01～0.7以下の窒素を含む場合、高い電荷注入阻止性と低い残留電位とが両立して、電荷注入阻止層として一層優れた特性を有するようになる。上記原子比が0.01より低い場合には、負帯電時における正孔の電荷注入阻止性が低下し、また0.7を越える場合には、感光体の残留電位が増加する。電荷注入阻止層の膜厚は、0.1～10μmの範囲、好ましくは0.1～5μmの範囲である。

【0013】電荷注入阻止層上に設ける光導電層は、水素、ハロゲン、周期律表第III族元素および第V族元素の少なくとも一種を含有したa-S1を主体とする層からなる。この光導電層は、水素およびハロゲンの少なくとも一種を含有したa-S1を主体として形成され、これに不純物元素として、ホウ素等の第III族元素またはリン等の第V族元素を含有させて、電荷保持性を高めることが好ましい。特にハロゲンは暗減衰を低下させるのに効果がある。水素および/またはハロゲンの含有量は3～40原子%の範囲が適当である。また、第III族元素または第V族元素の含有量は、必要な分光感度によって決定され、通常0.01～1000ppmの範囲が適当である。光導電層には、帯電性の向上、暗減衰の低減、感度の向上等の目的で、更に炭素、窒素および酸素の少なくとも一種を含有させることができる。また、ゲルマニウムおよび錫の少なくとの一種を含有させてもよい。さらに、光導電層は電荷発生層と電荷輸送層との二層から構成されていてもよい。光導電層の膜厚は、1～100μmの範囲が好ましい。

【0014】光導電層は、また、水素、ハロゲン、第II族元素、第V族元素、炭素、窒素および酸素の少なくとも一種を含有したa-S1を主体とする層と、水素、ハロゲン、第III族元素および第V族元素の少なくとも一種を含有したアモルファスシリコンゲルマニウムを主

体とする層（以下、a-SiGe層という）とからなる積層構造であってもよい。a-Siを主体とする層は可視光域において高い光感度を有しており、a-SiGe層は特に750～800nmの長波長域において高い光感度を有する。したがって、両者を組み合わせることによって、可視光から800nmまでの長波長域にわたって高い光感度を有する光導電層とすることが可能になる。両者の積層構造は、通常a-Si層とa-SiGe層の順であるが、a-Si層とa-SiGe層を逆の順で積層しても、あるいはa-SiGe層がa-Si層により挟まれたサンドwich状になっていてもよい。

【0015】a-SiGe層との組み合わせにかかるa-Si層は、単層構造の前記a-Si層と同様のものが用いられる。他方、a-SiGe層は、ケイ素に対するゲルマニウムが原子比で0.01～1の範囲にあることが好ましい。このa-SiGe層には、光導電性の改善のために、ハロゲンを1～50原子%程度含有させてよい。また、暗減衰、残留電位および光疲労を低減するために、ホウ素等の第III族元素またはリン等の第V族元素を含有させておくことが好ましい。その場合、例えばケイ素およびゲルマニウムに対するホウ素の含有量は、ケイ素に対するゲルマニウム量により決定されるが、0.01～1000ppmの範囲、好ましくは0.1～100ppmの範囲が適当であり、リンの含有量は、0.01～100ppmの範囲、好ましくは0.01～10ppmの範囲が適当である。さらに、前述と同様の目的で、炭素、窒素および酸素の少なくとも一種を含有させてもよい。a-SiGe層の膜厚は、0.1～50μmの範囲が適当であり、好ましくは0.5～20μmである。

【0016】本発明においては、光導電層より表面側にa-Siを主体とする反射防止層を設けることが望ましい。反射防止層は、電荷注入阻止層の役目を持っていてもよく、また表面保護層としての役目を兼ねてもよい。反射防止層は、使用する光源の波長に反射スペクトルの極小値を合わせるように、膜厚と屈折率を調整すればよい。膜厚は、屈折率をnとすると、 $\lambda(2m+1)/4n$ （ここに、λ：光源の波長、m：0, 1, 2...）とすればよく、屈折率は光導電層の屈折率n₁の平方根（n₁^{1/2}）に近似されればよい。この屈折率は、シリコンに対する炭素、窒素および酸素の含有量により、約4から2まで変化させることができる。反射防止層の膜厚は、0.01～5μmの範囲が適当であり、好ましくは0.1～2μmである。膜厚が0.01μmよりも薄い場合には、反射スペクトルの極小値を十分に得ることができず、一方5μmよりも厚い場合には、反射スペクトルのピーク幅が狭くなり、感光体の製造が膜厚分布等の点から難しくなる。

【0017】本発明においては、感光体の最上部層に表面層を設けることが望ましい。この表面層は、水素、ハ

ロゲン、第III族元素、炭素、窒素および酸素の少なくとも一種を含有したa-Siを主体とする層からなるか、または水素、ハロゲンおよび第III族元素の少なくとも一種を含有したa-C層から構成される。フッ素等のハロゲンの添加はコロトロンへの付着物を阻止する作用がある。また、第III族元素の添加は、電荷保持能を向上させ、残留電位を低下させる作用がある。さらに、光透過率や電荷保持能を向上させるために、炭素、窒素、酸素を添加することができる。表面層は、またa-Siを主体とする層および/またはa-C層の複数層からなる積層構造であってもよい。図3はその例を示すものであって、表面層5が第一の表面層5aと第二の表面層5bとの2層構造からなる。表面層が、水素および/またはハロゲンを含有したa-C層の場合には、層中に含まれる多量の水素またはハロゲンは、層中に鎖状の-CH₂-結合、-C(ハロゲン)-結合または分岐状の-CH₃結合を増加させ、結果として層の硬度を損なうことになるため、層中の水素および/またはハロゲンの含有量は50原子%以下であることが必要である。また、表面層の膜厚は、0.01～10μmの範囲が適當であり、好ましくは0.1～5μmの範囲である。表面層は、純水の水滴による接触角が60°以上であることが好ましく、特に80°以上であることが好ましい。また、表面硬度がピッカース硬度で500kg/mm²以上であることが好ましく、1000kg/mm²以上であることがより好ましい。

【0018】次に、支持体上設けられる前記各層を形成する方法について説明する。支持体上に形成する各層は、いずれもプラズマCVD法によるグロー放電分解法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法等の手段によって形成することができるが、グロー放電分解法が特に好ましい。その際、原料ガスとしては、電荷注入阻止層、光導電層、および必要に応じて設けられる反射防止層の場合は、ケイ素原子を含む主原料ガスが用いられ、また表面層の場合は、ケイ素原子を含む主原料ガスまたは炭化水素もしくはそのハロゲン置換体を含む主原料ガスが用いられる。グロー放電分解法によって、a-Siを主体とする層またはa-C層を形成する場合、ガス原料を減圧容器内に導入し、グロー放電を生起させればよい。原料ガスとしては、上記主原料ガスおよび必要に応じて添加元素を含む原料ガスの混合ガスを用いる。この混合ガスに更に水素ガスあるいはヘリウム、アルゴン、ネオン等の不活性ガスをキャリアガスとして混合することができる。グロー放電分解は、直流および交流放電のいずれを採用してもよい。また、成膜条件は、周波数5GHz以下（a-C層を形成する場合は、0.1～2.45GHz、好適には5～20MHz）、反応器内圧10⁻⁵～10Torr（0.001～1333Pa）〔a-C層を形成する場合は、0.1～5Torr（13.3～667Pa）〕、放電電力10

～3000W、支持体温度30～300℃(a-C層を形成する場合は、30～400℃)であり、各層の膜厚は、放電時間の調整により適宜設定することができる。

【0019】a-Sまたはこれを主体とする層を形成する場合は、ケイ素を含む主原料ガスとして、シラン類、特にシラン(SiH₄)および/またはジシラン(Si₂H₆)が使用される。本発明において、ケイ素を含む主原料ガスと混合される原料ガスとしては、水素、ハロゲン、炭素、窒素(第V属元素の一種)、酸素、第III族元素、第V族元素等の添加元素を含むガスが使用される。水素を含む原料ガスとしては、通常水素ガスが使用されるが、主原料ガスおよび/または混合ガス中に水素が含まれていれば、場合により特に添加しなくてよい。ハロゲンを含む原料ガスとしては、SiF₄、SiCl₄、SiHF₃、SiHCl₃、SiH₂F₂、SiH₂Cl₂等を使用することができる。炭素、窒素および酸素を含有させるための原料ガスとしては、炭素を含む原料ガスでは、メタン、エタン、プロパン、アセチレンのような炭化水素、CF₄、C₂F₆のようなハロゲン化炭化水素を用いることができ、窒素を含む原料ガスでは、N₂単体ガスや、NH₃、N₂H₄、HN₃等の水素化窒素化合物のガスを用いることができ、さらに酸素を含む原料ガスでは、O₂、N₂O、CO、CO₂等を用いることができる。第III族元素を含む原料ガスとしては、B、Al、Ga、In等を含むガスを使用することができ、典型的にはジボラン(B₂H₆)が挙げられる。また、第V族元素を含む原料ガスとしては、上記の窒素を含むガスの他に、P、As、Sb等を含むガスを使用することができる。典型的にはホスフィン(PH₃)またはアンモニア(NH₃)が挙げられる。前記a-SiGe層を形成するためには、四水素化ゲルマニウム(GeH₄)等のゲルマンまたは四フッ化ゲルマニウム(GeF₄)等のハロゲン化ゲルマニウム含有ガスを使用することができる。

【0020】a-C層を形成する主原料としては、次のようなものが使用される。すなわち、主体となる炭素の原料としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン等の一般式C_nH_{2n+2}で示されるパラフィン系炭化水素、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンテン等の一般式C_nH_{2n}で示されるオレフィン系炭化水素、アセチレン、アリレン、ブチン等の一般式C_nH_{2n-2}で示されるアセチレン系炭化水素の直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタリン、アントラセン等の芳香族炭化水素、あるいはこれらの置換体が挙げられる。また、a-C層にハロゲンを含有する場合には、例えば、四塩化炭素、クロロホルム、四フッ化炭素、トリフルオロメタン、クロロトリフルオロメ

タン、ジクロロジフルオロメタン、プロモトリフルオロメタン、パーフルオロエタン、パーフルオロプロパン等のハロゲン化炭化水素を用いることができる。これらの炭素原料は、常温でガス状であっても固体状または液状であってもよく、固体状または液状である場合には気化して用いられる。さらに、必要に応じて炭化水素またはそのハロゲン置換体を含む主原料ガスと混合される原料ガスとしては、前述した窒素、酸素、第III族元素、第V族元素等を含むガスが挙げられる。

10 【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

表面を鏡面切削仕上げした円筒状の高純度(4N)Al-Mg合金支持体(以下、単にAl支持体という)を、アセトンを用いて室温で10分間超音波洗浄した後、室温下に純水中で10分間超音波洗浄した。引き続いて、沸騰した純水中で10分間煮沸処理を施して、支持体表面にアルミニウムの水和酸化物皮膜を形成した。形成された皮膜の表面粗さR_{max}は0.3μmであった。次に、容量結合型プラズマCVD装置を用い、シラン、水素およびアンモニアの混合ガスをグロー放電分解することにより、表面に水和酸化物皮膜を形成した円筒状Al支持体上に膜厚約3.5μmの電荷注入阻止層を形成した。その際の成膜条件は次の通りであった。

100%シランガス流量: 120 cm³/min

100%水素ガス流量: 180 cm³/min

100%アンモニアガス流量: 60 cm³/min

反応器内圧: 133.3 Pa (1.0 Torr)

放電電力: 250W

放電周波数: 13.56 MHz

支持体温度: 250℃

なお、以下の各層の成膜条件における放電周波数および支持体温度は上記の値に固定した。

【0022】電荷注入阻止層の形成後、反応器内を十分に排気し、シラン、水素およびジボランの混合ガスを導入して、グロー放電分解することにより、電荷注入阻止層上に膜厚2.5μmの光導電層を形成した。その際の成膜条件は次の通りであった。

100%シランガス流量: 240 cm³/min

100%水素ガス流量: 180 cm³/min

10 ppm水素希釈ジボランガス流量: 10 cm³/min

反応器内圧: 133.3 Pa (1.0 Torr)

放電電力: 300W

その後、下記の成膜条件で光導電層上に膜厚0.7μmのアモルファス炭化シリコンからなる表面層を形成した。

50 100%シランガス流量: 80 cm³/min

11

100%メタンガス流量: 110 cm³ /min
 200 ppm水素希釈ジボランガス流量: 160 cm³ /min
 反応器内圧: 133.3 Pa (1.0 Torr)
 放電電力: 120 W

【0023】以上のようにして製造された負帯電用電子写真感光体を半導体レーザプリンター(XP-9、富士ゼロックス社製)に装着して画像評価を行った。その際、クリーナ装置にはポリウレタン樹脂製ブレードを用いた。また、現像剤として二成分現像剤を使用し、磁気ブラシ現像を行った。得られた画像は鮮明であり、干渉模様は見られなかった。また、カブリは認められず、黒点や白点等の画像欠陥もなかった。

【0024】比較例1

支持体上にアルミニウムの水和酸化物皮膜の形成を行わなかった以外は、実施例1と同様にしてa-Si感光体を製造した。製造された電子写真感光体について実施例1と同様の画像試験を行ったところ、得られた画像は鮮明であり、またカブリは認められなかった。ただし、若干の干渉模様および電荷注入阻止層の剥離による点状画像欠陥が見られた。

【0025】実施例2

実施例1と同様にして、アルミニウムの水和酸化物皮膜を形成した。次に、容量結合型プラズマCVD装置を用い、シラン、水素およびアンモニアの混合ガスをグロー放電分解することにより、円筒状A1支持体上に膜厚約1 μmの電荷注入阻止層を形成した。その際の成膜条件は次の通りであった。

100%シランガス流量: 100 cm³ /min
 100%水素ガス流量: 150 cm³ /min
 100%アンモニアガス流量: 100 cm³ /min
 反応器内圧: 133.3 Pa (1.0 Torr)

放電電力: 230 W

電荷注入阻止層の形成後、シランに対してジボランの濃度を0.1 ppmの割合で混合した混合ガスを導入した以外は、実施例1と同様にして光導電層を形成した。その後、下記の成膜条件で光導電層上に膜厚0.6 μmのアモルファス炭化シリコンからなる表面層を形成した。

100%シランガス流量: 70 cm³ /min
 100%エチレンガス流量: 70 cm³ /min
 200 ppm水素希釈ジボランガス流量: 140 cm³ /min
 反応器内圧: 133.3 Pa (1.0 Torr)

放電電力: 100 W

以上のようにして製造された負帯電用電子写真感光体に対して、実施例1と同様の画像試験を行った。得られた画像は鮮明であり、干渉模様は見られなかった。また、カブリは認められず、黒点や白点等の画像欠陥もなかった。

【0026】比較例2

12

支持体上にアルミニウムの水和酸化物皮膜の形成を行わなかった以外は、実施例2と同様にしてa-Si感光体を製造した。製造された電子写真感光体について実施例1と同様の画像試験を行ったところ、得られた画像は鮮明であり、またカブリは認められなかった。ただし、若干の干渉模様および電荷注入阻止層の剥離による点状画像欠陥が見られた。

【0027】実施例3

実施例1と同様のA1支持体を用い、洗剤を含む純水を用いて室温で20分間超音波洗浄した後、室温下に純水中で10分間超音波洗浄した。引き続いて、25分間加热水蒸気処理を施して、アルミニウムの水和酸化物皮膜を形成した。形成された皮膜の表面粗さR_{max}は0.1 μmであった。次いで、実施例2と同様にして、電荷注入阻止層および(第一の)光導電層を形成した。上記第一の光導電層上に、膜厚が2 μmでゲルマニウムの含有量が20原子%のアモルファスシリコンゲルマニウムからなる第二の光導電層を形成した。その際の成膜条件は次の通りであった。

100%シランガス流量: 180 cm³ /min
 100%水素ガス流量: 180 cm³ /min
 50%ゲルマンガス流量: 90 cm³ /min
 反応器内圧: 133.3 Pa (1.0 Torr)

放電電力: 220 W

その後、実施例2と同様にして、第二の光導電層上に表面層を形成した。以上のようにして製造された負帯電用電子写真感光体に対して、実施例1と同様の画像試験を行った。得られた画像は鮮明であり、干渉模様は見られなかった。また、カブリは認められず、黒点や白点等の画像欠陥もなかった。

【0028】比較例3

支持体上にアルミニウムの水和酸化物皮膜の形成を行わなかった以外は、実施例3と同様にしてa-Si感光体を製造した。製造された電子写真感光体について実施例1と同様の画像試験を行ったところ、得られた画像は鮮明であり、またカブリは認められなかった。ただし、若干の干渉模様および電荷注入阻止層の剥離による点状画像欠陥が見られた。

【0029】実施例4

実施例1と同様のA1支持体を用い、洗剤を含む純水を用いて室温で20分間超音波洗浄した後、室温下に純水中で10分間超音波洗浄した。引き続いて、80℃の純水中で35分間加熱処理を施し、アルミニウムの水和酸化物皮膜を形成した。形成された皮膜の表面粗さR_{max}は0.2 μmであった。次いで、実施例2と同様にして、電荷注入阻止層、光導電層および表面層を形成した。以上のようにして製造された負帯電用電子写真感光体に対して、実施例1と同様の画像試験を行った。得られた画像は鮮明であり、干渉模様は見られなかった。また、カブリは認められず、黒点や白点等の画像欠陥もな

かった。

【0030】比較例4

支持体上にアルミニウムの水和酸化物皮膜の形成を行わなかった以外は、実施例4と同様にしてa-Si感光体を製造した。製造された電子写真感光体について実施例1と同様の画像試験を行ったところ、得られた画像は鮮明であり、またカブリは認められなかった。ただし、若干の干渉模様および電荷注入阻止層の剥離による点状画像欠陥が見られた。

【0031】

【発明の効果】本発明の負帯電用電子写真感光体は、支持体上に、窒素化a-Siを主体とする電荷注入阻止層と、水素、ハロゲン、第III族元素および第V族元素の少なくとも一種を含有したa-Siを主体とする光導電層とを有し、かつ支持体のアルミニウム表面に、純水中での加熱処理、沸騰した純水中での煮沸処理および加熱水蒸気処理の少なくともいずれか一つの処理によるアルミニウムの水和酸化物皮膜が形成されているものである。その結果、レーザビームプリンター用負帯電感光体として、高感度で解像度が高く、干渉模様の発生のない高画質のプリントを出力できる。特に、支持体表面にアルミニウムの水和酸化物皮膜が形成されていることによ

り、電荷注入阻止層との接着性が良くなり、電荷注入阻止層の安定した機能発現ができ、電気特性ならびに画質特性に優れた負帯電用電子写真感光体を得ることができる。しかも、電荷注入阻止層が、負帯電感光体構成に必要な伝電性を支配する第V族元素として窒素を含有した窒素化a-Siを主体として構成されているため、高い電荷注入阻止性と低い残留電位とを両立することができる。また、本発明は、純水中での加熱処理、沸騰した純水中での煮沸処理および加熱水蒸気処理といった非電気

10 化学的で容易かつ簡単な処理により、支持体上にアルミニウムの水和酸化物皮膜を形成して粗面化するため、従来におけるサンドブラスト設備や陽極酸化設備等の大がかりな設備とそのような陽極酸化工程が不要となるので、信頼性の高い長寿命の負帯電用電子写真感光体を高い生産性と低廉なコストで製造することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の負帯電用電子写真感光体の一例を示す断面図である。

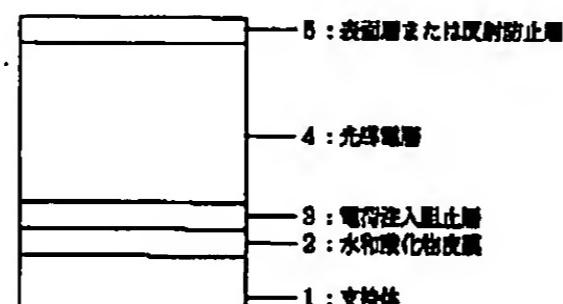
【図2】 本発明の負帯電用電子写真感光体の他の例を示す断面図である。

【図3】 本発明の負帯電用電子写真感光体の別の例を示す断面図である。

【図1】



【図2】



【図3】

